

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-190259

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 09 B 62/513

D 06 P 1/38

// C 07 D 251/52  
251/70

識別記号

庁内整理番号

8217-4H

8217-4H

④ 公開 昭和62年(1987)8月20日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全13頁)

⑬ 発明の名称 ビスアゾ化合物およびそれを用いる染色または捺染法

⑭ 特 願 昭61-32644

⑮ 出 願 昭61(1986)2月17日

⑯ 発 明 者 尾 村 隆 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

⑰ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地

⑱ 代 理 人 弁理士 諸石 光熙 外1名

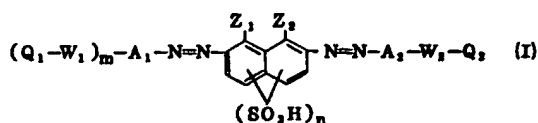
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

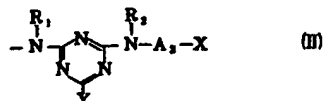
ビスアゾ化合物およびそれを用いる染色または捺染法

## 2. 特許請求の範囲

## 1. 遊離酸の形で下記一般式(I)



[式中、A<sub>1</sub> 及び A<sub>2</sub> は各々置換基を有していてもよいベンゼン環又はナフタレン環、Q<sub>1</sub> 及び Q<sub>2</sub> は各々、下記一般式(II)

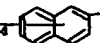




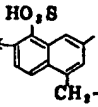
[式中、R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> は各々水素原子又は置換基を有していてもよい低級アルキル基、A<sub>3</sub> はメチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、塩素原子、臭素原子及びスルホ基の群から選ばれる、1個もしくは2個の置換基により置

換されていてもよいベンゼン環、又はスルホ基1個で置換されていてもよいナフタレン環、Xは基-SO<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>、又は基-SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>L(Lはアルカリの作用で脱離する基)及びYは置換されていてもよい低級アルコキシ基もしくはフェノキシ基、又は基-NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>(R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> は各々水素原子又は置換されていてもよい低級アルキル基、フェニル基、ナフチル基もしくはベンジル基)を表わす。)で示される基、W<sub>1</sub> 及び W<sub>2</sub> は各々直接結合又はメチレン基、Z<sub>1</sub> はその一方がアミノ基で、他方がヒドロキシ基、mは0又は1、及びnは1又は2を表わす。]

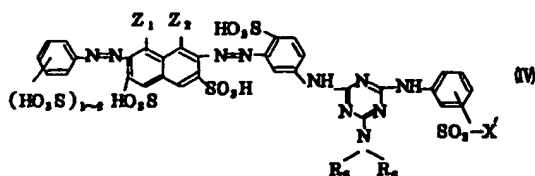
で示されるビスアゾ化合物。

2. nが2であり、その1つのスルホ基がヒドロキシ基であるZ<sub>1</sub>又はZ<sub>2</sub>に対しメタ位に位置している特許請求の範囲第1項に記載のビスアゾ化合物。

8. mが0であり、A<sub>1</sub>が(HO,SO<sub>2</sub>)又はZ<sub>1</sub> (Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub> 及び Z<sub>3</sub> は各々水素原子、塩

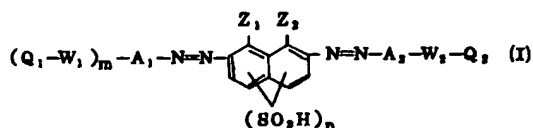
素原子、メチル基、メトキシ基、スルホ基又はカルボキシ基を表わす。)、 $A_1-W_1$ が\*  
又は\*  
(\*)印はアゾ基に付く結合を表わす。)、及び $R_1$ が水素原子である特許請求の範囲第1項又は第2項に記載のビスアゾ化合物。

4.  $Y$ が $-NR_1R_2$ であって、 $R_1$ が水素原子、メチル基、又はヒドロキシ基、スルホ基もしくはカルボキシ基で置換されていてもよいエチル基であり、 $R_2$ は $R_1$ とは独立に水素原子、メチル基、又はヒドロキシ基、スルホ基もしくはカルボキシ基で置換されていてもよいエチル基、又はスルホ基で置換されていてもよいフェニル基もしくはナフチル基である特許請求の範囲第1項～8項のいずれかに記載の反応染料。
5.  $R_1$ が水素原子、メチル基、又はヒドロキシ基、カルバモイル基、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基もしくはメチル基で置換されて



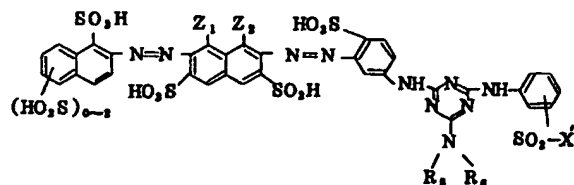
〔式中、 $Z_1$ 、 $Z_2$ は特許請求の範囲第1項に記載の意味を有し、 $X'$ は $-CH_2CH_2OSO_3H$ 又は $-CH=CH_2$ 、 $R_1$ は水素原子、メチル基、又はヒドロキシ基、スルホ基もしくはカルボキシ基で置換されていてもよいエチル基であり、 $R_2$ は $R_1$ とは独立に水素原子、メチル基、又はヒドロキシ基、スルホ基もしくはカルボキシ基で置換されていてもよいエチル基、又はスルホ基で置換されていてもよいフェニルもしくはナフチル基を表わす。〕で示される特許請求の範囲第1項に記載のビスアゾ化合物。

8. 遊離酸の形で下記一般式(I)



いてもよいエチル基である特許請求の範囲第1項～4項のいずれかに記載の反応染料。

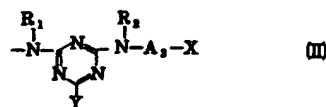
6. 遊離酸の形で下記一般式(II)



〔式中、 $Z_1$ 、 $Z_2$ は特許請求の範囲第1項に記載の意味を有し、 $X'$ は $-CH_2CH_2OSO_3H$ 又は $-CH=CH_2$ 、 $R_1$ は水素原子、メチル基、又はヒドロキシ基、スルホ基もしくはカルボキシ基で置換されていてもよいエチル基であり、 $R_2$ は $R_1$ とは独立に水素原子、メチル基、又はヒドロキシ基、スルホ基もしくはカルボキシ基で置換されていてもよいエチル基、又はスルホ基で置換されていてもよいフェニルもしくはナフチル基を表わす。〕で示される特許請求の範囲第1項に記載のビスアゾ化合物。

7. 遊離酸の形で下記一般式(III)

〔式中、 $A_1$ 及び $A_2$ は各々置換基を有していてもよいベンゼン環又はナフタレン環、 $Q_1$ 及び $Q_2$ は各々、下記一般式(III)



〔式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は各々水素原子又は置換基を有していてもよい低級アルキル基、 $A_1$ 、 $A_2$ はメチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、塩素原子、臭素原子及びスルホ基の群から選ばれる、1個もしくは2個の置換基により置換されていてもよいベンゼン環、又はスルホ基1個で置換されていてもよいナフタレン環、 $X$ は基 $-SO_3CH=CH_2$ 又は基 $-SO_3CH_2CH_2L$ ( $L$ はアルカリの作用で脱離する基)及び $Y$ は置換されていてもよい低級アルコキシ基もしくはフェノキシ基、又は基 $-NR_1R_2$ ( $R_1$ 及び $R_2$ は各々水素原子又は置換されていてもよい低級アルキル基、フェニル基、ナフチル基もしくはベンジル基)を表わす。〕で示される基 $W_1$ 及び

$W_1$  は各々直接結合又はメチレン基、 $Z_1$ 、 $Z_2$  はその一方がアミノ基で、他方がヒドロキシ基、 $m$  は0又は1、及び  $n$  は1又は2を表わす。) で示されるビスアゾ化合物を用いることを特徴とする繊維材料の染色又は捺染方法。

#### 8. 発明の詳細な説明

##### <産業上の利用分野>

本発明は反応染料並びにそれを用いて繊維材料を紺色に染色又は捺染する方法に関する。

##### <従来の技術>

ベンゼン又はナフタレン系のジアゾニウム化合物2モルと1-アミノ-8-ナフトールスルホン酸類1モルとをカップリングすることにより繊維材料上に緑から青色の色相を与える水溶性染料が得られることは既に知られている。そして該染料のうち、モノハログノトリアジニル基及び1又はβ-スルファートエチルスルホン基を繊維反応性基として有するビスアゾ型反応染料も知られている。

##### <発明が解決しようとする問題点>

塩素原子、臭素原子及びスルホ基の群から選ばれる、1個もしくは2個の置換基により置換されていてもよいベンゼン環、又はスルホ基1個で置換されていてもよいナフタレン環、 $X$  は基  $-SO_2CH=CH_2$ 、又は基  $-SO_2CH_2CH_2L$  ( $L$  はアルカリの作用で脱離する基) 及び  $Y$  は置換されていてもよい低級アルコキシ基もしくはフェノキシ基、又は基  $-NR_1R_2$  ( $R_1$ 、及び  $R_2$  は各々水素原子又は置換されていてもよい低級アルキル基、フェニル基、ナフチル基もしくはベンジル基) を表わす。) で示される基、 $W_1$ 、及び  $W_2$  は各々直接結合又はメチレン基、 $Z_1$ 、 $Z_2$  はその一方がアミノ基で、他方がヒドロキシ基、 $m$  は0又は1、及び  $n$  は1又は2を表わす。]

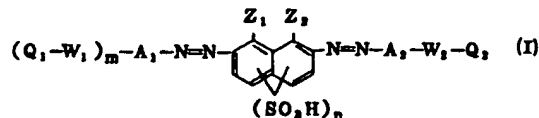
で示されるビスアゾ化合物及びそれを用いる繊維材料の染色又は捺染方法を提供するものである。

前記一般式(I)において、カップラー残基となる1-アミノ-8-ナフトールスルホン酸類と

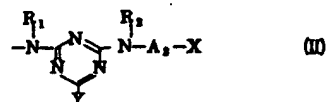
従来のビスアゾ反応染料は、染色性能面たとえば染色速度、均染性、染色の有現性等において、あるいは堅牢度において不充分であり、本発明者らは鋭意検討した結果、新規なビスアゾ化合物が上記諸問題点を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

##### <問題を解決するための手段>

本発明は、遊離酸の形で下記一般式(I)



[式中、 $A_1$  及び  $A_2$  は各々置換基を有していてもよいベンゼン環又はナフタレン環、 $Q_1$  及び  $Q_2$  は各々、下記一般式(II)



(式中、 $R_1$ 、及び  $R_2$  は各々水素原子又は置換基を有していてもよい低級アルキル基、 $A_3$  はメチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、

して好ましいのは、 $n$  が2である1-アミノ-8-ナフトール-8, 6又は4, 6-ジスルホン酸である。これにアゾ基を介して結合する $A_1$ 、及び $A_2$ の各々において、スルホ基以外に有することができる置換基は、通常この種のビスアゾ型水溶性染料において用いられる置換基が適用可能であるが、好ましい状態としては、 $m$  が0であり、 $A_1$  が  $(HO_3S)-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})_n$  又は  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})_n$  ( $Z_1$ 、 $Z_2$ 、及び  $Z_3$  は各々水素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基、スルホ基又はカルボキシ基を表わす。)、 $A_2-W_2$  が  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})_n$  又は  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})_{n-1}-\text{CH}_2-$  (\*印はアゾ基に付く結合を表わす。) が好ましい。

置換基を有していてもよい低級アルキル基としての $R_1$ 、及び $R_2$ 、 $A_3$ 、並びに $X$ としては、たとえば特開昭59-122549号公報に記載の基を挙げる事ができ、その内で好ましい $R_1$ としては水素原子、 $R_2$ としては水素原子、メチル基、又はヒ

ドロキシ基、カルボキシル基、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基もしくはメチル基で置換されていてもよいエチル基、中でも、特に水素原子、メチル基又はエチル基であり、 $A_1$ としては  $m$ -もしくは  $p$ -フェニレン基又は基  $-NR_1-$  と  $\beta$ -位で結合するスルホ基 1 個を有していてもよいナフチレン基であり、及び  $X$  としては基  $-SO_2CH_2CH_2OSO_2H$  又は基  $-SO_2CH=CH_2$  である。

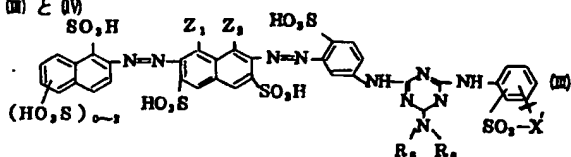
$Y$  が置換されていてもよい低級アルコキシ基としては、酸素数 1 個ないし 2 個かつ炭素数 2 個ないし 4 個を含有する基を挙げることができ、中でも  $iso$ -プロポキシ基、 $\beta$ -メトキシエトキシ基等を挙げることができ、好ましい低級アルコキシ基はメトキシ基である。

$Y$  が置換されていてもよいフェノキシ基としては、スルホ基、メチル基、ニトロ基、ハロゲン原子から選ばれる一又は二置換フェノキシ基を挙げることができ、好ましくは、非置換のフェノキシ基である。

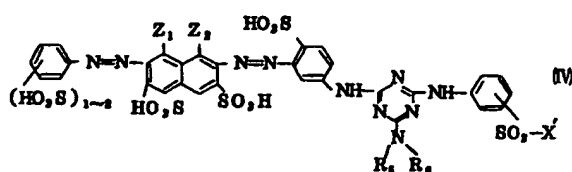
$Y$  が基  $-NR_2R_3$  ( $R_2, R_3$  は前記の意味を有する。)

ベンジル基の例として、1~4 個の炭素原子を有するアルキル基、1~4 個の炭素原子を有するアルコキシ基、スルホ基及び塩素原子の群から選ばれる、1 又は 2 個の置換基により置換されていてもよいベンジル基を挙げることができる。それらの内、好ましい  $Y$  として、 $-NR_2R_3$  ( $R_2$  は水素原子、メチル基、又はヒドロキシ基、スルホ基もしくはカルボキシ基で置換されていてもよいエチル基であり、 $R_3$  は  $R_2$  とは独立に水素原子、メチル基、又はヒドロキシ基、スルホ基もしくはカルボキシ基で置換されていてもよいエチル基、又はスルホ基で置換されていてもよいフェニルもしくはナフチル基を表わす。) が挙げられる。

前記一般式 (I) で示されるビスアゾ化合物の内、特に好ましい化合物は、遊離酸の形で下記一般式 (II) と (IV)



である時の  $R_2$  及び  $R_3$  は、それらが置換されていてもよい低級アルキル基の例として、1~4 個の炭素原子を有するアルコキシ基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、塩素原子、フェニル基及びスルホ基の群から選ばれる、1 又は 2 個の置換基により置換されていてもよい炭素原子 1~4 個を有する低級アルキル基を挙げることができ、置換されていてもよいフェニル基の例として、1~4 個の炭素原子を有するアルキル基、1~4 個の炭素原子を有するアルコキシ基、スルホ基、カルボキシ基及び塩素原子の群から選ばれる、1 又は 2 個の置換基により置換されていてもよいフェニル基を挙げることができ、置換されていてもよいナフチル基の例としてヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、1~4 個の炭素原子を有するアルキル基、1~4 個の炭素原子を有するアルコキシ基及び塩素原子の群から選ばれる、1、2 又は 8 個の置換基により置換されていてもよいナフチル基を挙げることができ、さらに置換されていてもよい

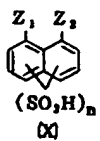
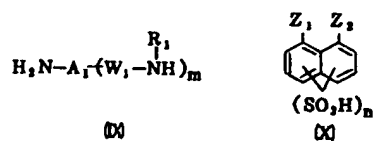
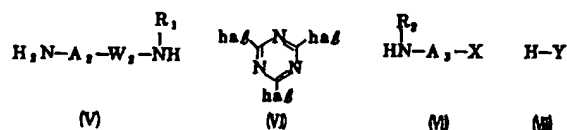


〔式中、 $Z_1, Z_2, R_2$  及び  $R_3$  は前記の意味を有し、 $X'$  は基  $-CH_2CH_2OSO_2H$  又は  $-CH=CH_2$  を表わす。〕

で示されるビスアゾ化合物である。式 (IV) で示されるビスアゾ化合物の場合、さらに好ましくは、ヒドロキシ基である  $Z_1$  又は  $Z_2$  に隣接するアゾ基に結合したベンゼン環上に、そのアゾ基に対しオルト位に必ず 1 個のスルホ基を有する化合物である。

これらのビスアゾ化合物は、一般式 (I) で示される化合物のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩が好ましく、特にリチウム、ナトリウム又はカリウムの塩が好ましい。

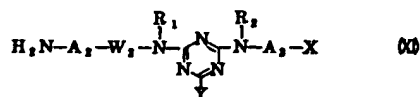
本発明のビスアゾ化合物は下記一般式 (V) ~ (X)



〔式中、 $\text{A}_1$ 、 $\text{A}_2$ 、 $\text{A}_3$ 、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{W}_1$ 、 $\text{W}_2$ 、 $\text{X}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Z}_1$ 、 $\text{Z}_2$ 、 $m$ 及び $n$ は前記の意味を有し、 $\text{has}$ は塩素原子又は弗素原子を表わす。〕

で示される化合物を用いて、次の様にして合成できる。

まず、式(V)、(VI)及び(VII)化合物を任意の順序で式(VIII)化合物と逐時縮合させ、下記一般式(X)



〔式中、 $\text{A}_1$ 、 $\text{A}_2$ 、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{W}_1$ 、 $\text{X}$ 及び $\text{Y}$ は前記の意味を有する。〕

で示される化合物を得、これと同様の方法で、

〔式中、 $\text{A}_1$ 、 $\text{A}_2$ 、 $\text{R}_1$ 、 $\text{W}_1$ 、 $\text{W}_2$ 、 $\text{Z}_1$ 、 $\text{Z}_2$ 、 $m$ 及び $n$ は前記の意味を有する。〕

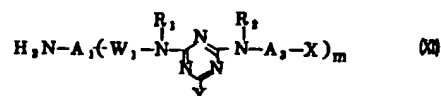
で示される化合物を合成し、これと式(VI)及び式(VII)化合物を任意の順序で式(X)化合物と逐時縮合させることによって合成できる。

縮合反応においては、その順序は特に制限されるものではないが、反応収率及び得られた化合物の品質を考慮して、式(X)化合物との反応性の低い化合物から順序縮合させるのが好ましい。その条件は、化合物の安定性と反応性に応じて適宜決定することができ、一次的縮合では比較的低いpH域と温度を遊ぶことができ、二次的、三次的縮合に及ぶにつれ比較的高いpH域と温度を遊ぶことができる。

一般式(VI)及び(VII) (但し $m=1$ の時)で示される化合物として、例えば下記を挙げることができる。

2, 4-又は2, 5-ジアミノベンゼンスルホン酸、2, 5-ジアミノベンゼン-1, 4-ジスルホン酸、2, 4-ジアミノベンゼン-1,

$m=1$ の時は、式(XI)、(VII)、(VIII)及び(XIX)化合物から、 $m=0$ の時は、形式的に式(XI)化合物から下記一般式(XI)

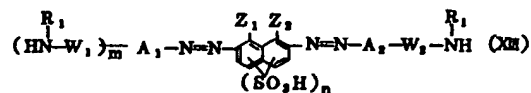


〔式中、 $\text{A}_1$ 、 $\text{A}_2$ 、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{W}_1$ 、 $\text{X}$ 、 $\text{Y}$ 及び $m$ は前記の意味を有するが、 $\text{A}_2$ 、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{X}$ 及び $\text{Y}$ は、式(XI)中のそれらとは必ずしも同一である必要はない。〕

で示される化合物を得る。

次に式(XI)、(VII)化合物の各々を常法でジアソ化し、順次式(XI)化合物とカップリングさせることにより、式(XI)化合物を合成できる。

変法としては、式(XI)及び/又は(XII)における $\text{Y}$ が $\text{has}$ である化合物を合成し、対応する式(XI)化合物(ただし、 $\text{Y}$ は $\text{has}$ )に誘導した後、式(XI)化合物を縮合させる方法あるいは、式(VI)、(VII)及び(XI)化合物から、下記一般式(XII)



5-ジスルホン酸、2, 4-ジアミノ-5-メチルベンゼンスルホン酸、2, 5-ジアミノ-4-メトキシベンゼンスルホン酸、2-アミノ-5-アミノメチルナフタレン-1-スルホン酸又は-1, 7-ジスルホン酸及びそれらのN-置換基を有していてもよいアルキル化物。

一般式(XI) (但し $m=0$ の時)で示される化合物として、例えば下記を挙げることができる。アニリン、アニリン-2, 8、又は4-スルホン酸、アントラニル酸、パラトルイジンスルホン酸、8-アミノ-6-クロロトルエン-4-スルホン酸、2-クロロ-パラトルイジン-5-スルホン酸、パラアニジンオルトスルホン酸、2又は4-クロルアニリン、1-アミノナフタリン-2, 8、4, 5, 6又は7-スルホン酸、1-アミノナフタリン-2, 4-, 2, 5-, 2, 6-, 2, 7-, 8, 5-, 8, 6-, 8, 7-, 4, 6-, 4, 7-又は5, 7-ジスルホン酸、1-アミノナフタリン-2, 4, 6-, 2, 4, 7-又は8, 5, 7-トリスルホン酸、

2-アミノナフタリン-1, 8, 4, 5, 6, 7又は8-スルホン酸、2-アミノナフタリン-1, 4-, 1, 5-, 1, 6-, 1, 7-, 8, 5-, 8, 6-, 8, 7-, 8, 8-, 4, 6-, 4, 7-, 4, 8-, 5, 7-, 5, 8-又は6, 8-ジスルホン酸、2-アミノナフタリン-1, 4, 6-, 1, 4, 7-, 8, 5, 7-, 8, 5, 8-, 8, 6, 8-又は4, 6, 8-トリスルホン酸。

一般式(IX)で示される化合物として、例えば下記を挙げることができる。1-アミノ-8-ヒドロキシナフタリン-8, 4, 5又は6-スルホン酸、1-アミノ-8-ヒドロキシナフタリン-8, 6-又は4, 6-ジスルホン酸。

一般式(X)で示される化合物として、例えば下記を挙げることができる。

1-アミノベンゼン-2-, -8-または-4- $\beta$ -スルファトエチルスルホン、1-アミノベンゼン-8- $\beta$ -ホスファトエチルスルホン、1-アミノ-4-メチルベンゼン-8- $\beta$ -スルファトエチルスルホン、1-アミノベン

ホン、2-アミノナフタリン-8- $\beta$ -スルファトエチルスルホン-6-スルホン酸、1-アミノ-2, 5-ジメトキシベンゼン-4-ビニルスルホン、1-アミノ-2-メトキシ-5-メチルベンゼン-4- $\beta$ -スルファトエチルスルホン、1-アミノ-2, 5-ジエトキシベンゼン-4- $\beta$ -スルファトエチルスルホン、1-アミノ-2-ブロムベンゼン-4- $\beta$ -スルファトエチルスルホン、1-アミノ-2-ブロムベンゼン-4-ビニルスルホン、1-アミノベンゼン-5-ビニルスルホン-2, 4-ジスルホン酸、1-アミノベンゼン-5- $\beta$ -ホスファトエチルスルホン-2, 4-ジスルホン酸、1-アミノベンゼン-5- $\beta$ -クロルエチルスルホン-2, 4-ジスルホン酸、2-アミノナフタリン-8- $\beta$ -ホスファトエチルスルホン-6-スルホン酸、2-アミノナフタリン-8-ビニルスルホン-6-スルホン酸、1-アミノ-2-メトキシ-5-メチルベンゼン-4- $\beta$ -クロルエチルスルホン、1-アミノベン

ゼン-8- $\beta$ -クロルエチルスルホン、1-アミノ-4-メトキシベンゼン-8- $\beta$ -スルファトエチルスルホン、1-アミノベンゼン-4- $\beta$ -スルファトエチルスルホン-2-スルホン酸、1-アミノベンゼン-5- $\beta$ -スルファトエチルスルホン-2-スルホン酸、1-アミノベンゼン-5- $\beta$ -スルファトエチルスルホン-2, 4-ジスルホン酸、1-アミノナフタリン-4- $\beta$ -スルファトエチルスルホン、1-アミノ-2, 5-ジメトキシベンゼン-4- $\beta$ -スルファトエチルスルホン、1-アミノベンゼン-4- $\beta$ -スルファトエチルスルホン-2-カルボン酸、1-アミノベンゼン-5- $\beta$ -スルファトエチルスルホン-2-カルボン酸、1-アミノ-2-メトキシベンゼン-4- $\beta$ -スルファトエチルスルホン、1-アミノ-2-クロルベンゼン-4- $\beta$ -スルファトエチルスルホン、1-アミノ-2-メトキシベンゼン-5- $\beta$ -スルファトエチルスルホン、2-アミノナフタリン-8- $\beta$ -スルファトエチルスル

ン-2-, 8-又は4-ビニルスルホン、2-アミノナフタリン-6- $\beta$ -スルファトエチルスルホン-1-スルホン酸、及びそれらのN-置換基を有していてもよいアルキル化物。

一般式(XI)で示される化合物として、例えば下記を挙げることができる。

アンモニア、アニリン、O, m又はp-トルイジン、1-アミノ-8, 4-又は-8, 5-ジメチルベンゼン、1-アミノ-8-又は-4-エチルベンゼン、1-アミノ-8-又は-4-メトキシベンゼン、1-アミノ-4-エトキシベンゼン、1-アミノ-8-又は-4-クロルベンゼン、8-又は4-アミノフェニルメタンスルホン酸、8-アミノベンゼンスルホン酸、4-アミノベンゼンスルホン酸、8-メチルアミノベンゼンスルホン酸、8-エチルアミノベンゼンスルホン酸、4-メチルアミノベンゼンスルホン酸、4-エチルアミノベンゼンスルホン酸、5-アミノベンゼン-1, 8-ジスルホン酸、6-アミノベンゼン-1, 4-ジス

ルホン酸、4-アミノベンゼン-1, 2-ジスルホン酸、4-アミノ-5-メチルベンゼン-1, 2-ジスルホン酸、8-又は4-アミノ安息香酸、5-アミノベンゼン-1, 8-ジカルボン酸、5-アミノ-2-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、4-アミノ-2-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、5-アミノ-2-エトキシベンゼンスルホン酸、N-メチルアミノベンゼン、N-エチルアミノベンゼン、1-メチルアミノ-8-又は-4-メチルベンゼン、1-エチルアミノ-4-クロルベンゼン、1-エチルアミノ-8-又は-4-メチルベンゼン、1-(2-ヒドロキシエチル)-アミノ-8-メチルベンゼン、8-又は4-メチルアミノ安息香酸、8-又は4-メチルアミノベンゼンスルホン酸、2-アミノナフタレン-1-スルホン酸、4-アミノナフタレン-1-スルホン酸、5-アミノナフタレン-1-スルホン酸、6-アミノナフタレン-1-スルホン酸、7-アミノナフタレン-1-スルホン酸、8-アミノナフタレン

4-アミノナフタレン-1, 7-ジスルホン酸、8-アミノナフタレン-2, 6-ジスルホン酸、4-アミノナフタレン-2, 6-ジスルホン酸、8-アミノナフタレン-2, 7-ジスルホン酸、4-アミノナフタレン-2, 7-ジスルホン酸、6-アミノナフタレン-1, 8, 5-トリスルホン酸、7-アミノナフタレン-1, 8, 5-トリスルホン酸、4-アミノナフタレン-1, 8, 6-トリスルホン酸、7-アミノナフタレン-1, 8, 6-トリスルホン酸、8-アミノナフタレン-1, 8, 6-トリスルホン酸及び4-アミノナフタレン-1, 8, 7-トリスルホン酸の様な芳香族アミン、或いはメチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、セカンダリーブチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、メチルエチルアミン、アリルアミン、2-クロロエチルアミン、2-メトキシエチルアミン、2-アミノエタノール、2-メチルアミノエタノール、ビス-(2

-1-スルホン酸、1-アミノナフタレン-2-スルホン酸、4-アミノナフタレン-2-スルホン酸、5-アミノナフタレン-2-スルホン酸、6-アミノナフタレン-2-スルホン酸、7-アミノナフタレン-2-スルホン酸、7-メチルアミノナフタレン-2-スルホン酸、7-エチルアミノナフタレン-2-スルホン酸、7-ブチルアミノナフタレン-2-スルホン酸、7-イソブチルアミノナフタレン-2-スルホン酸、8-アミノナフタレン-2-スルホン酸、4-アミノナフタレン-1, 8-ジスルホン酸、5-アミノナフタレン-1, 8-ジスルホン酸、6-アミノナフタレン-1, 8-ジスルホン酸、7-アミノナフタレン-1, 8-ジスルホン酸、8-アミノナフタレン-1, 8-ジスルホン酸、2-アミノナフタレン-1, 5-ジスルホン酸、8-アミノナフタレン-1, 5-ジスルホン酸、4-アミノナフタレン-1, 5-ジスルホン酸、4-アミノナフタレン-1, 6-ジスルホン酸、8-アミノナフタレン-1, 6-ジスルホン酸、

-ヒドロキシエチル)-アミン、2-アセチルアミノエチルアミン、1-アミノ-2-プロパノール、8-メトキシプロピルアミン、1-アミノ-8-ジメチルアミノプロパン、2-アミノエタンスルホン酸、アミノメタンスルホン酸、2-メチルアミノエタンスルホン酸、8-アミノ-1-プロパンスルホン酸、2-スルファエチルアミン、アミノ酢酸、メチルアミノ酢酸、8-アミノカプロン酸、ベンジルアミン、2-、8-もしくは4-クロロベンジルアミン、4-メチルベンジルアミン、N-メチルベンジルアミン、2-、8-もしくは4-スルホベンジルアミン、2-フェニルエチルアミン、1-フェニルエチルアミン、1-フェニル-2-プロピルアミン、の様な脂肪族アミンをあげることができ、又低級アルコール、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等を、或いは置換フェノール、例えば8-又は4-スルホフェノール、2, 4-又は8, 5-ジスル

ホフェノール、2-ニトロ-4-スルホフェノール、2-クロロ-4-スルホフェノール等をあげることができる。

本発明により製造したビスアゾ化合物は、場合によっては無機塩を除去し、必要に応じて安定剤もしくは染色性改良剤の添加を行い液状品とすることもでき、あるいはこの液状品又は反応溶液を蒸発、たとえば噴霧乾燥により粉体品とすることもでき、さらに公知の方法により電解質の添加による塩析分離を経て、液状品又は粉末品とすることもできる。

本発明化合物は、繊維反応性染料として利用でき、繊維材料、例えばヒドロキシ基又はカルボン酸アミド基含有材料を染色できる。

ヒドロキシ基含有材料は天然又は合成ヒドロキシ基含有材料、たとえばセルロース繊維材料又はその再生生成物及びポリビニルアルコールである。セルロース繊維材料は木綿、しかもその他の植物繊維、たとえばリネン、麻、ジュート及びラミー繊維が好ましい。再生セルロース

トリウム又は澱粉エーテルのような糊料又は乳化糊料及び炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、苛性ソーダ、第三磷酸ナトリウム、トリクロル酢酸ナトリウム又は相当するカリウムもしくはアルカリ土類化合物のようなアルカリ性又はアルカリを放出する薬剤とともに、所望によっては、例えば尿素のような通常の染色助剤又は分散剤の添加のもとに繊維上に施し、乾燥し、そして特に水蒸気の存在下で熱処理に付すことにより染色できる。コールドーパッドーバッチーアップ染色の場合、酸結合剤として苛性ソーダ単独、あるいは珪酸ソーダ、炭酸ナトリウム又は第三磷酸ナトリウムを併用し、場合によっては、芒硝又は食塩を加えて、所望によっては尿素などの溶解助剤あるいは浸透剤の添加のもとに常温付近で、繊維上にパッドし、ロールに巻き上げ、8時間ないし一夜間おいた後に水洗し、乾燥することにより染色できる。

本発明のビスアゾ化合物の特徴は繊維材料を染色又は染色して優れた性能を発揮する点にあ

る。繊維はたとえばビスコース・ステープル及びフィラメントビスコースである。

カルボンアミド基含有材料はたとえば合成及び天然ポリアミド及びポリウレタン、特に繊維の形で、たとえば羊毛及びその他の動物毛、絹、皮革、ポリアミド-6, 6、ポリアミド-6、ポリアミド11及びポリアミド-4である。

染色は繊維反応性染料の反応性基に応じた方法を適用できる。

例えば、セルロース系繊維の場合、本発明染料と酸結合剤、例えば苛性ソーダ、炭酸ナトリウム、磷酸塩、珪酸塩又は炭酸水素ナトリウムを用いて染色を行う。染色方法は、繊維の性質、及び物理的形状によって選択でき、たとえば吸尽法、擦染法又はコールドーパッドーバッチーアップ法を採用できる。

吸尽法の場合、炭酸ナトリウム、第三磷酸ナトリウム、苛性ソーダ等の酸結合剤の存在下に芒硝又は食塩を加えた染浴で比較的低い温度で行われる。擦染法の場合、例えばアルギン酸ナ

トリウム又は澱粉エーテルのような糊料又は乳化糊料及び炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、苛性ソーダ、第三磷酸ナトリウム、トリクロル酢酸ナトリウム又は相当するカリウムもしくはアルカリ土類化合物のようなアルカリ性又はアルカリを放出する薬剤とともに、所望によっては、例えば尿素のような通常の染色助剤又は分散剤の添加のもとに繊維上に施し、乾燥し、そして特に水蒸気の存在下で熱処理に付すことにより染色できる。コールドーパッドーバッチーアップ染色の場合、酸結合剤として苛性ソーダ単独、あるいは珪酸ソーダ、炭酸ナトリウム又は第三磷酸ナトリウムを併用し、場合によっては、芒硝又は食塩を加えて、所望によっては尿素などの溶解助剤あるいは浸透剤の添加のもとに常温付近で、繊維上にパッドし、ロールに巻き上げ、8時間ないし一夜間おいた後に水洗し、乾燥することにより染色できる。

次に本発明を実施例によってさらに詳細に説明する。文中、部は重量部を示す。

#### 実施例1

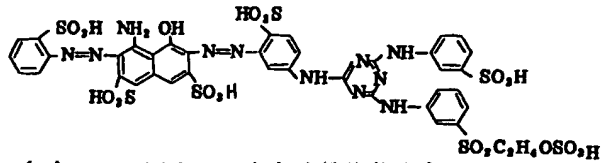
常法でアニリン-2-スルホン酸4.88部をジアゾ化し、1-アミノ-8-ヒドロキシナフタレン-8, 6-ジスルホン酸7.8部と酸性下カップリングさせる。

一方、塩化シアヌル4.61部に2,4-ジアミノベンゼンスルホン酸4.70部を、次にアニリン-8-スルホン酸4.88部を公知方法で順次



縮合させ、さらに常法でジアゾ化する。

これを先のカップリング生成物と中性ないし微アルカリ下、5～10℃でカップリングさせ、次に弱酸性下、60～70℃で、1-アミノベンゼン-8-β-スルファートエチルスルホン6.95部を反応させ、常法により塩析、単離し、遊離酸の形で下記構造式



( $\lambda_{\max}$ =608nm、但し水性媒体中)

を有する化合物を得た。

本化合物0.8部を200部の水に溶解し芒硝20部を加え、木綿10部を加えて40℃に昇温する。ついで80分経過後、炭酸ソーダ4部を加え同温度で1時間染色する。染色終了後、水洗、ソーピングを行なって塩素耐光、汗日光堅牢度の優れた紺色の濃度の高い染色物を得た。

#### 実施例2

実施例1と同様の方法にて、アニリン-2-

スルホン酸4.88部の代りに、それと等モルのA欄に記載の化合物(式Ⅷ化合物)、2,4-ジアミノベンゼンスルホン酸4.70部の代りに、それと等モルのB欄に記載の化合物(式Ⅸ化合物)、アニリン-8-スルホン酸4.88部の代りに、それと等モルのC欄に記載の化合物(式Ⅹ化合物)、並びに1-アミノベンゼン-8-β-スルファートエチルスルホン6.95部の代りに、それと等モルのD欄に記載の化合物(式Ⅺ化合物)を用いて対応するビスアゾ化合物を合成し、染色してE欄に示す色調の染色物を得た。これらの化合物は前記染色性と堅牢性に優れる特徴を示した。

例	A欄化合物 式Ⅷ化合物	B欄化合物 式Ⅸ化合物	C欄化合物 式Ⅹ化合物	D欄化合物 式Ⅺ化合物	E欄 色調
1	アニリン-4-スルホン酸	2,4-ジアミノベンゼンスルホン酸	アニリン-4-スルホン酸	1-アミノベンゼン-8-β-スルファートエチルスルホン	濃紺色
2	2-ナフトチアミン-1,5-ジスルホン酸	.	N-メチルアニリン	1-アミノベンゼン-4-β-スルファートエチルスルホン	濃紺色
3	.	.	アニリン-8-スルホン酸	1-アミノベンゼン-8-β-スルファートエチルスルホン	.
4	.	.	ジエチル-N-アミン	2-アミノナフトレン-6-β-スルファートエチルスルホン	.
5	アニリン-8-スルホン酸	.	アノモニア	1-アミノ-4-メトキシベンゼン-8-β-スルファートエチルスルホン	紺

例	A欄化合物 式Ⅷ化合物	B欄化合物 式Ⅸ化合物	C欄化合物 式Ⅹ化合物	D欄化合物 式Ⅺ化合物	E欄 色調
6	8-アミノ-6-クロトリン-4-スルホン酸	2,5-ジアミノベンゼンスルホン酸	N-メチルダクリン	1-アミノ-2-メトキシベンゼン-5-β-スルファートエチルスルホン	濃紺色
7	アントラニル酸	2,4-ジアミノ-5-メチルベンゼンスルホン酸	ダクリン	1-アミノ-2-メトキシベンゼン-4-β-スルファートエチルスルホン	.
8	アニリン-2-スルホン酸	2,5-ジアミノベンゼン-1,4-ジスルホン酸	アニリン	2-アミノナフトレン-8-β-スルファートエチルスルホン	.
9	アニリン-2,5-ジスルホン酸	2-アミノ-5-7-メチルナフトレン-1-スルホン酸	アニリン-2-スルホン酸	1-アミノベンゼン-8-β-スルファートエチルスルホン	.
10	2-ナフトチアミン-4,8-ジスルホン酸	2-アミノ-5-7-メチルナフトレン-1,7-ジスルホン酸	N-エチルアニリン	1-エチルアミノベンゼン-4-β-スルファートエチルスルホン	濃紺色

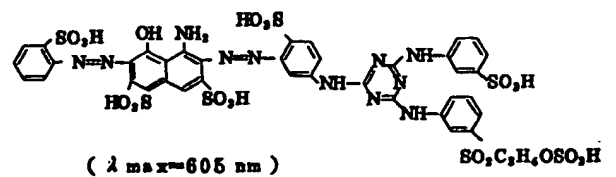
■	A 式Ⅷ化合物	B 式Ⅳ化合物	C 式Ⅵ化合物	D 式Ⅴ化合物	E 色調
11	8-クロロアニリン ホン酸	2,5-ジアミノベン ゼン-1,4-ジスル ホン酸	アニリン-2,5-ジ スルホン酸	1-β-スルホキシエチ ルアミノベンゼン-8- β-スルファートエチル スルホン	紺 色
12	アニリン-4-スル ホン酸	2,4-ジアミノベン ゼンスルホン酸	メチルアミン	1-エチルアミノベンゼ ン-8-β-スルファート エチルスルホン	緑味青色
13	2-アミノ-4-メ チルベンゼンスルホン酸	2,4-ジアミノベン ゼンスルホン酸	アニリン-4-スル ホン酸	1-アミノベンゼン-2- β-スルファートエチ ルスルホン	・
14	アニリン-2-スル ホン酸	・	4-ヒドロキシベン ゼンスルホン酸	1-アミノベンゼン-8- β-スルファートエチ ルスルホン	・
15	・	・	メチルアミン	・	・

■	A 式Ⅷ化合物	B 式Ⅳ化合物	C 式Ⅵ化合物	D 式Ⅴ化合物	E 色調
16	アニリン-2-スル ホン酸	2,4-ジアミノベン ゼンスルホン酸	β-メトキシエタノ ール	1-アミノベンゼン-8- β-スルファートエチ ルスルホン	緑味青色
17	2-アミノナフタレ ン-1-スルホン酸	・	4-メチルアミノベン ゼンスルホン酸	・	・
18	2-アミノナフタレ ン-8,6,8-トリス ルホン酸	・	N-エチルアニリン	・	・
19	2-アミノナフタレ ン-8,6-ジスルホ ン酸	・	ジエチルアニリン	1-アミノベンゼン-4- β-スルファートエチ ルスルホン	・
20	2-アミノナフタレ ン-6,8-ジスルホ ン酸	・	6-ナフチルアミン -2-スルホン酸	・	・

■	A 式Ⅷ化合物	B 式Ⅳ化合物	C 式Ⅵ化合物	D 式Ⅴ化合物	E 色調
21	アニリン-4-スル ホン酸	2,4-ジアミノベン ゼンスルホン酸	アニリン-8-スル ホン酸	1-アミノベンゼン-8- β-スルファートエチ ルスルホン	緑味青色
22	・	・	N-メチルアニリン	・	・
23	・	・	アニミン	・	・
24	・	・	ジエチルアミン	・	・

## 実施例 8

実施例 1 における 2 種類のジアゾニウム化合物の 1-アミノ-8-ヒドロキシナフタレン-8,6-ジスルホン酸へのカップリング順序を逆転させること以外は、実施例 1 と同様に行い、遊離酸の形で下記構造式



を有する化合物を得た。

## 実施例 4

実施例 8 と同様の方法にて、2,4-ジアミノベンゼンスルホン酸 4.70 部の代りに、それと等モルの A 欄に記載の化合物（式Ⅳ化合物）、アニリン-8-スルホン酸 4.88 部の代りに、それと等モルの B 欄に記載の化合物（式Ⅵ化合物）、1-アミノベンゼン-8-β-スルファートエチルスルホン 6.95 部の代りに、それを等モルの C 欄に記載の化合物（式Ⅴ化合物）、

並びにアニリン-2-スルホン酸4.88部の代りに、それと等モルのD欄に記載の化合物(式Ⅷ化合物)を用いて対応する化合物を合成し、染色してE欄に示す色調の染色物を得た。これらの化合物は前記染色性と堅牢性に優れる特徴を示した。

No	A	B	C	D	E
	式Ⅶ化合物	式Ⅷ化合物	式Ⅸ化合物	式Ⅹ化合物	色調
6	2,4-ジアミノ-5-メチルベンゼン酸	アクリン	1-アミノ-2-メトキシ-6-メチルベンゼン-4-β-エチルスルホン酸	アントラニル酸	緑味青色
7	2,5-ジアミノベンゼン-1,4-ジスルホン酸	アニリン	2-アミノナフタレン-8-β-スルファートエチルスルホン酸	アニリン-2-スルホン酸	・
8	2-アミノ-5-アミノナフタレン-1-スルホン酸	アニリン-8-スルホン酸	1-アミノベンゼン-8-β-スルファートエチルスルホン酸	アニリン-2,6-ジスルホン酸	・
9	2,4-ジアミノベンゼン酸	アニリン-4-スルホン酸	1-アミノベンゼン-2-β-スルファートエチルスルホン酸	2-アミノ-4-メチルベンゼン酸	・
10	・	4-ヒドロキシベンゼン酸	1-アミノベンゼン-8-β-スルファートエチルスルホン酸	アニリン-2-スルホン酸	・

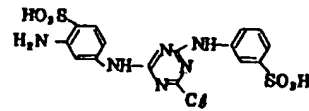
No	A	B	C	D	E
	式Ⅶ化合物	式Ⅷ化合物	式Ⅸ化合物	式Ⅹ化合物	色調
11	2,4-ジアミノベンゼン酸	メタノール	1-アミノベンゼン-8-β-スルファートエチルスルホン酸	アニリン-2-スルホン酸	緑味青色
12	・	β-メトキシエタノール	・	・	・
13	・	4-メチルアミノベンゼン酸	・	2-アミノナフタレン-1-スルホン酸	青味緑色
14	・	N-メチルアニリン	・	2-アミノナフタレン-8,6,8-トリスルホン酸	・
15	・	ジエチルアニリン	1-アミノベンゼン-4-β-スルファートエチルスルホン酸	2-アミノナフタレン-8,6-ジスルホン酸	・

No	A	B	C	D	E
	式Ⅶ化合物	式Ⅷ化合物	式Ⅸ化合物	式Ⅹ化合物	色調
1	2,4-ジアミノベンゼン酸	アニリン-4-スルホン酸	1-アミノベンゼン-8-β-スルファートエチルスルホン酸	2-アミノナフタレン-1,6-ジスルホン酸	緑味青色
2	・	N-メチルアニリン	1-アミノベンゼン-4-β-スルファートエチルスルホン酸	・	青味緑色
3	・	アニリン-8-スルホン酸	1-N-エチルアミノベンゼン-8-β-スルファートエチルスルホン酸	・	・
4	・	ジエチルアニリン	2-アミノナフタレン-6-β-スルファートエチルスルホン酸	・	・
5	2,5-ジアミノベンゼン酸	N-メチルアクリン	1-アミノ-2-メチルベンゼン-5-β-スルファートエチルスルホン酸	3-アミノ-6-クロロトルエン-4-スルホン酸	緑味青色

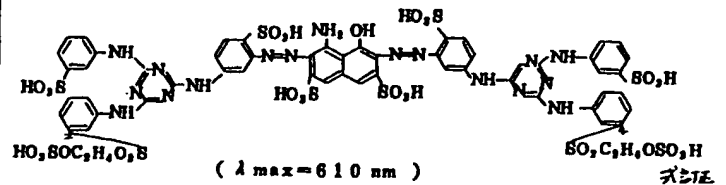
No	A		B		C		D		E
	式(I)化合物	式(II)化合物	式(III)化合物	式(IV)化合物	式(V)化合物	式(VI)化合物	式(VII)化合物	式(VIII)化合物	
16	2,4-ジアミノベンゼンスルホン酸	2,4-ジアミノベンゼンスルホン酸	アニリン-8-スルホン酸	7	1-アミノベンゼン-4-β-スルホン酸	2-アミノナフタレン-1,5-ジスルホン酸	2-アミノナフタレン-1,5-ジスルホン酸	2-アミノナフタレン-1,5-ジスルホン酸	青味緑色
17	2,4-ジアミノベンゼンスルホン酸	2,4-ジアミノベンゼンスルホン酸	アニリン-8-スルホン酸	7	1-アミノベンゼン-4-β-アセトキシエチルスルホン酸	2-アミノナフタレン-1,5-ジスルホン酸	2-アミノナフタレン-1,5-ジスルホン酸	2-アミノナフタレン-1,5-ジスルホン酸	・
18	・	・	・	・	1-アミノベンゼン-8-β-ホスファートエチルスルホン酸	2-アミノナフタレン-1,5-ジスルホン酸	2-アミノナフタレン-1,5-ジスルホン酸	2-アミノナフタレン-1,5-ジスルホン酸	・
19	4-N-メチルアミノナフタレン-2-アミノベンゼンスルホン酸	4-N-メチルアミノナフタレン-2-アミノベンゼンスルホン酸	アニリン-8-スルホン酸	7	1-アミノベンゼン-8-β-スルホン酸	2-アミノナフタレン-1,5-ジスルホン酸	2-アミノナフタレン-1,5-ジスルホン酸	2-アミノナフタレン-1,5-ジスルホン酸	緑味青色
20	4-アミノナフタレン-5-メチル-2-アミノベンゼンスルホン酸	4-アミノナフタレン-5-メチル-2-アミノベンゼンスルホン酸	アニリン-8-スルホン酸	7	1-アミノベンゼン-8-β-スルホン酸	2-アミノナフタレン-1,5-ジスルホン酸	2-アミノナフタレン-1,5-ジスルホン酸	2-アミノナフタレン-1,5-ジスルホン酸	・

## 実施例 5

実施例 1 で合成した下記構造式



の化合物を常法によりジアゾ化し、1-アミノ-8-ヒドロキシナフタレン-8,6-ジスルホン酸 8.7 部と、まず酸性下において、次に微アルカリ下において順次反応させ、最後に弱酸性下、60～70℃で1-アミノベンゼン-8-β-スルファートエチルスルホン 6.95 部と反応させ、常法により塩析、単離し、遊離酸の形で下記構造式



を有する化合物を得た。

## 実施例 6

実施例 5 と同様の方法にて、2,4-ジアミノベンゼンスルホン酸 4.70 部の代りに、それと等モルの A 欄に記載の化合物（式(I)化合物）、アニリン-8-スルホン酸 4.88 部の代りに、それと等モルの B 欄に記載の化合物（式(II)化合物）並びに 1-アミノベンゼン-8-β-スルファートエチルスルホン 6.95 部の代りに、それと等モルの C 欄に記載の化合物（式(III)化合物）を用いて対応するビスアゾ化合物を合成し、染色して D 欄に示す色調の染色物を得た。これらの化合物は前記染色性と堅牢性に優れる特徴を示した。

No	A		B		C		D
	式(I)化合物	式(II)化合物	式(III)化合物	式(IV)化合物	式(V)化合物	式(VI)化合物	
1	2,4-ジアミノベンゼンスルホン酸	2,4-ジアミノベンゼンスルホン酸	アニリン-8-スルホン酸	7	1-アミノベンゼン-4-β-スルホン酸	2-アミノナフタレン-1,5-ジスルホン酸	青味緑色
2	2-アミノ-5-アミノメチルナフタレン-1-スルホン酸	2-アミノ-5-アミノメチルナフタレン-1-スルホン酸	アニリン-8-スルホン酸	7	1-アミノベンゼン-8-β-スルホン酸	2-アミノナフタレン-1,5-ジスルホン酸	・
3	2-アミノ-5-アミノメチルナフタレン-1-スルホン酸	2-アミノ-5-アミノメチルナフタレン-1-スルホン酸	アニリン-8-スルホン酸	7	1-アミノベンゼン-8-β-スルホン酸	2-アミノナフタレン-1,5-ジスルホン酸	・
4	4-N-メチルアミノナフタレン-2-アミノベンゼンスルホン酸	4-N-メチルアミノナフタレン-2-アミノベンゼンスルホン酸	アニリン-8-スルホン酸	7	1-アミノベンゼン-8-β-スルホン酸	2-アミノナフタレン-1,5-ジスルホン酸	緑味青色
5	4-アミノナフタレン-5-メチル-2-アミノベンゼンスルホン酸	4-アミノナフタレン-5-メチル-2-アミノベンゼンスルホン酸	アニリン-8-スルホン酸	7	1-アミノベンゼン-8-β-スルホン酸	2-アミノナフタレン-1,5-ジスルホン酸	・

No	A		B		C		D	
	式(IV)化合物		式(III)化合物		式(II)化合物		色 調	
6	2,5-ジアミノベンゼン スルホン酸		ジメチルアミン		1-アミノベンゼン- 8-β-スルファート エチルスルホン		青味緑色	
7	2,4-ジアミノ-5-メ チルベンゼンスルホン酸		アノモニン		・		緑味青色	
8	2,5-ジアミノベンゼン -1,4-ジスルホン酸		N-エチルアニリン		・		・	
9	2,4-ジアミノベンゼン -1,5-ジスルホン酸		アニリン		・		・	
10	2,4-ジアミノベンゼン スルホン酸		メタノール		・		・	

No	A		B		C		D	
	式(IV)化合物		式(III)化合物		式(II)化合物		色 調	
11	2,4-ジアミノベンゼン スルホン酸		β-メトキシエタノール		1-アミノベンゼン- 8-β-スルファート エチルスルホン		緑味青色	
12	・		フェノール		・		・	